

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255863

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 09-072809

(71)Applicant : CENTRAL RES INST OF ELECTRIC POWER  
IND

(22)Date of filing : 11.03.1997

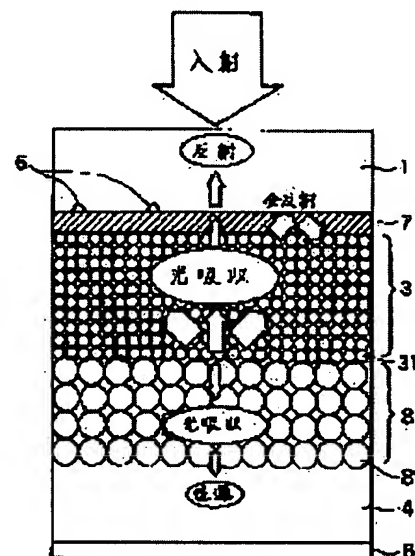
(72)Inventor : USAMI AKIRA

## (54) SENSITIZED PIGMENT SOLAR BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve conversion efficiency which is represented with the ratio of battery power to incident light quantity.

SOLUTION: This solar battery is constituted by forming an electrode 6 at the back surface of a glass substrate 1, forming a light absorption particle layer 3 formed out of accumulated semiconductor fine grains 31 which attracts pigment, at the lower surface of the electrode 6, forming an electrolyte part 4 at the lower surface of the electrode 6 including the light absorption particle layer 3, and forming an opposite electrode 5 at the lower surface of the electrolyte part 4. A high refraction material membrane 7 is formed between the electrode 6 and the light absorption particle layer 3, and a high reflection particle layer 8 which is formed out of accumulated high refraction material particles 81 whose diameter is controlled is formed at the lower surface of the light absorption particle layer 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-255863

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

F

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-72809

(22)出願日 平成9年(1997) 3月11日

(71)出願人 000173809

財団法人電力中央研究所

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72)発明者 宇佐美 章

東京都狛江市岩戸北2-11-1 財団法人

電力中央研究所 狛江研究所内

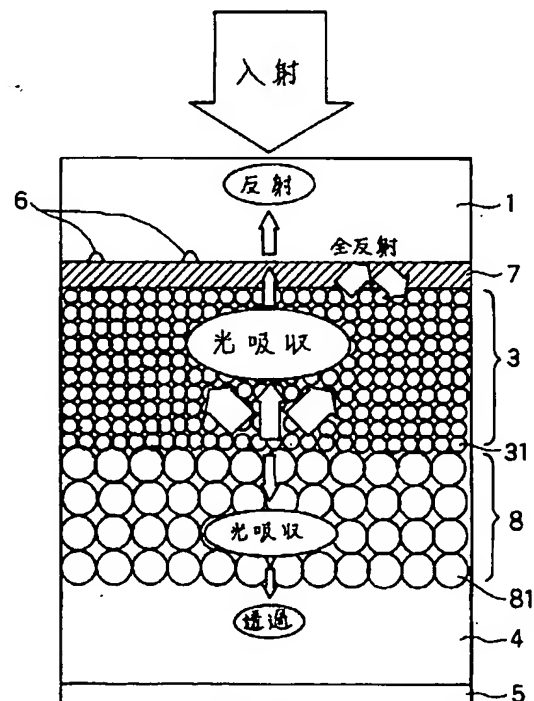
(74)代理人 弁理士 大塚 学

(54)【発明の名称】 色素増感太陽電池

(57)【要約】

【課題】入射光量に対する電池出力の比で表される変換効率の向上を図った色素増感太陽電池に関するものである。

【解決手段】硝子基板1の裏面に電極6が設けられ、電極6の下面に色素を吸着した半導体微粒子31を堆積させた光吸収粒子層3が形成され、光吸収粒子層3を含み前記電極6の下面に電解液部4が設けられ、この電解液部4の下面に対向電極5が設けられた色素増感太陽電池において、前記電極6と光吸収粒子層3との間に高屈折材料薄膜7が設けられると共に、前記光吸収粒子層3の下面に粒径を制御した高屈折材料粒子81を堆積させた光反射粒子層8が設けられたことを特徴とするものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝子基板の裏面に電極が設けられ、該電極の下面に色素を吸着した半導体微粒子を堆積させた光吸収粒子層が形成され、該光吸収粒子層を含み前記電極の下面に電解液部が設けられ、該電解液部の下面に対向電極が設けられた色素増感太陽電池において、前記電極と光吸収粒子層との間に高屈折材料薄膜が設けられると共に、前記光吸収粒子層の下面に粒径を制御した高屈折材料粒子を堆積させた光反射粒子層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項2】 硝子基板の裏面に電極が設けられ、該電極の下面に色素を吸着した半導体微粒子を堆積させた光吸収粒子層が形成され、該光吸収粒子層を含み前記電極の下面に電解液部が設けられ、該電解液部の下面に対向電極が設けられた色素増感太陽電池において、前記電極と光吸収粒子層との間に高屈折材料薄膜が設けられると共に、前記光吸収粒子層の下面に、粒径を制御すると共に色素を吸着させた高屈折材料粒子を堆積させた光反射粒子層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項3】 前記電極が格子状又は複数の帯状に形成されている請求項1又は2記載の色素増感太陽電池。

【請求項4】 硝子基板の裏面に電極が設けられ、該電極の下面に色素を吸着した半導体微粒子を堆積させた光吸収粒子層が形成され、該光吸収粒子層を含み前記電極の下面に電解液部が設けられ、該電解液部の下面に対向電極が設けられた色素増感太陽電池において、前記硝子基板と前記電極との間に、該硝子基板側から高屈折材料薄膜及び屈折率を調整する屈折調整層が設けられると共に、前記光吸収粒子層の下面に粒径を制御した高屈折材料粒子を堆積させた光反射粒子層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項5】 硝子基板の裏面に電極が設けられ、該電極の下面に色素を吸着した半導体微粒子を堆積させた光吸収粒子層が形成され、該光吸収粒子層を含み前記電極の下面に電解液部が設けられ、該電解液部の下面に対向電極が設けられた色素増感太陽電池において、前記硝子基板と前記電極との間に、該硝子基板側から高屈折材料薄膜及び屈折率を調整する屈折調整層が設けられると共に、前記光吸収粒子層の下面に、粒径を制御すると共に色素を吸着させた高屈折材料粒子を堆積させた光反射粒子層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項6】 前記電極が透明な膜状に形成されている請求項4又は5記載の色素増感太陽電池。

【請求項7】 前記屈折調整層が酸化タンタルにより構成された請求項4又は5記載の色素増感太陽電池。

【請求項8】 前記光吸収粒子層の半導体微粒子の粒径が80nm以下であると共に、前記光反射粒子層の高屈折材料粒子の粒径が200～500nmである請求項

1, 2, 4又は5記載の色素増感太陽電池。

【請求項9】 前記高屈折材料薄膜、前記光吸収粒子層の半導体微粒子及び前記光反射粒子層の粒径を制御した高屈折材料粒子が酸化チタンにより構成された請求項1, 2, 4又は5記載の色素増感太陽電池。

【請求項10】 前記光吸収粒子層の半導体微粒子及び／又は前記光反射粒子層の高屈折材料粒子の表面に吸着される色素がルテニウム錯体である請求項1, 2, 4又は5記載の色素増感太陽電池。

10 【請求項11】 前記光反射粒子層の粒径を制御した高屈折材料粒子が前記電解液部内に分散して設けられた請求項1又は4記載の色素増感太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色素増感太陽電池に関し、特に入射光量に対する電池出力の比で表される変換効率の向上を図った色素増感太陽電池に関するものである。

## 【0002】

20 【従来の技術】わが国においては太陽光発電システムは導入・普及の段階に達しており、シリコンのpn接合を用いた太陽電池は一部市場に出回っているものの、配電線から購入する電力料金と比較して大幅にコストが高く、太陽光発電システムの普及のためには太陽電池の低コスト化が必要とされている。図4は、従来の色素増感太陽電池のセルの断面構造を示す模式図で、1は硝子基板、2は硝子基板の下面に設けられた透明な材料による電極で、例えばフッ素(F)をドーブした酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )が用いられる。3は光吸収粒子層で、表面に色素を吸着した粒径がほぼ50nm以下の酸化チタンなどよりなる半導体微粒子31が電極2に堆積されているものである。この光吸収粒子層3は10 $\mu\text{m}$ 以下の薄い膜状に形成されるが、ここでは光吸収粒子層として説明する。4は電解液で、光吸収粒子層3を含み、或いは電解液4が光吸収粒子層3に浸潤するように設けられているものである。5は対向電極である。

30 【0003】色素増感太陽電池は、古くから非常に低コストで製作できることが知られていたが、変換効率が低いために実用化は困難とされていた。ところが、色素増感太陽電池は近年外国で研究が進められ、図4に示すように半導体膜を微粒子化しその表面に光を吸収する色素を吸着させることにより、シリコンを中心としたpn接合を用いた太陽電池に接近した変換効率を得られるような報告もされ、外国を中心に実用化も視野に入れた研究開発がされるようになった。

## 【0004】

40 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図4に示す色素増感太陽電池の研究開発におけるほとんどの追試においては、高日射時に変換効率が、非常に低下することが報告されている。また、低日射時においても変換

効率はシリコンを中心としたp n接合を用いた太陽電池より低いのが現状である。即ち、この高日射時及び低日射時の変換効率の低いことが色素増感太陽電池の実用化の大きな障害となっている。この変換効率の低さは、色素自身の吸収が非常に小さいことによる長波長領域の光の透過に原因があり、これを改善するためには、色素を吸着させた半導体微粒子31による光吸収粒子層3を厚くする手法もあるが、光吸収粒子層3は、その構造上の理由から直列抵抗が高く、厚膜化することにより高日射時の変換効率の低下をさらに大きくするという問題がある。また逆に、直列抵抗を改善するために、光吸収粒子層3を薄膜化した場合は、長波長領域の光の透過をさらに増加させることになり、いずれの場合も変換効率を高めることが困難であった。本発明は、上記に指摘した二律背反の変換効率の低さと、高日射時における効率の低下を、同時に改善できる新たな色素増感太陽電池を提供するものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の色素増感太陽電池は、硝子基板の裏面に電極が設けられ、該電極の下面に色素を吸着した半導体微粒子を堆積させた光吸収粒子層が形成され、該光吸収粒子層を含み前記電極の下面に電解液部が設けられ、該電解液部の下面に対向電極が設けられた色素増感太陽電池において、前記電極と光吸収粒子層との間に高屈折材料薄膜が設けられると共に、前記光吸収粒子層の下面に粒径を制御した高屈折材料粒子を堆積させた光反射粒子層が設けられたことを特徴とするものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】図1は、本発明による色素増感太陽電池のセルの断面構造を示す模式図で、1は硝子基板、6は電極で、格子状或いは複数の帯状に形成された金属からなる。7は高屈折材料薄膜で、例えば酸化チタン（ルチル）が用いられる。そして、その膜厚は約50～100nm程度が好ましい。3は光吸収粒子層で、色素を吸着した粒径が約80nm以下の例えば酸化チタン（アナターゼ）などの半導体微粒子31が、高屈折材料薄膜7をつけた硝子基板1に堆積されているものである。この光吸収粒子層3の膜厚は、約10μm以下が好ましい。8は光反射粒子層で、粒径が約200～500nmの例えば酸化チタン（ルチル）からなる高屈折材料粒子81により構成され、光吸収粒子層3に堆積されている。そして、この光反射粒子層8の厚さは、約5～10μm程度が好ましい。4は電解液で、光吸収粒子層3及び光反射粒子層8を含み、或いは電解液4が光吸収粒子層3及び光反射粒子層8に浸潤するように設けられているものである。5は対向電極である。

【0007】この図1に示した本発明による色素増感太陽電池の構造の特徴の一つは、高屈折材料粒子81を光吸収粒子層3に堆積させて光反射粒子層8を形成させる

と共に、この光反射粒子層8の高屈折材料粒子81の粒径を、光の散乱が最大になるように、約200～500nmの範囲で制御するものである。このことにより、表面積の増大による光吸収粒子層3における光の吸収の増加をそのまま生かし、光吸収粒子層3を一旦透過した光を、その裏面の堆積させた高屈折材料粒子81からなる光反射粒子層8で反射させ、再度半導体微粒子31により形成されている光吸収粒子層3内に入射させることが可能になる。光反射粒子層8による散乱は、散乱による1次回折波の散乱角が、電解液4と高屈折材料粒子81の全反射に相当するような散乱をおこす角度の粒径に粒子を制御した場合に最大になる。

【0008】電解液4と硝子基板1の屈折率は、電解液4をエチレンカーボネートとした場合それぞれ約1.42と1.44とで近いために、光反射粒子層8により反射された光の散乱波が再度半導体微粒子31よりなる光吸収粒子層3を透過しても、この透過した光の散乱波の殆どは、この光反射粒子層8と同程度以上の屈折率をもつ高屈折材料薄膜7の表面（硝子基板1との接合面）で全反射され、光吸収粒子層3内に再び入射される。また、この高屈折材料薄膜7は、硝子基板1側からの光の入射に対しては反射防止膜と同等の作用を示すため、硝子基板1側からの光の透過性を低下させることはない。

【0009】また、色素増感太陽電池は、光吸収粒子層3による電子輸送系と、電解液4によるホール輸送系とは、その輸送系の物質は異なり、ホール輸送系には溶質（例えばヨウ素）を多量に溶かしこんだ電解液4が用いられる。そのためキャリア輸送を妨げることなく、光吸収粒子層3を形成する多層の半導体微粒子31の裏面への分散が可能となる。このように、一旦色素増感太陽電池のセルに入射した光は、光吸収粒子層3の裏面での粒径を制御した高屈折材料粒子81による散乱と、表面での高屈折率薄膜7による全反射を繰り返すことにより、光を吸収する色素が吸着した半導体微粒子31により形成された光吸収粒子層3内に閉じ込められる。そのため、光吸収粒子層3を薄膜化しても、入射される太陽光は有効に吸収されることになり、変換効率を大幅に高めることができる。また、光反射粒子層8の高屈折材料粒子81においても、光吸収粒子層3の半導体微粒子31と同様にその表面に色素を吸着させ、光反射粒子層8においても光を吸収させて変換効率を高めることも可能である。

【0010】なお、図1に示した実施例では、高屈折材料粒子81を光吸収粒子層3の下面に堆積させて光反射粒子層8を形成しているが、高屈折材料粒子81を電解液4内に分散させるようにして設けてもよい。また、前述した高屈折材料粒子81は、光の波数Kに対して、 $3 \times \pi / K$ の粒径をもつ酸化チタンの粒子を用いるもので、その粒径は約200～500nmの範囲に包含される。また、半導体微粒子31及び高屈折材料粒子81の

酸化チタンの粒子の粒径制御や、高屈折材料薄膜7として酸化チタンの薄膜の塗布は、従来からの塗料をはじめとする各種既存技術で可能である。

【0011】また、電解液4としては、アセトニトリルやエチレンカーボナートなどが用いられる。また、高屈折材料薄膜7、半導体微粒子31及び高屈折材料粒子81の材料は、酸化チタンのほか酸化ニオブなどを用いることができる。また、半導体微粒子31に吸着させる色素は、ルテニウム錯体が適しているが、ポルフィリン分子を用いることもできる。前述した本発明の実施例にお

いて、高屈折材料薄膜7、光吸収粒子層3、光反射粒子層8の膜厚や層厚の具体的寸法を例示したが、これらの寸法は各セルの太陽光入射部の面積やその他の条件により適宜選定することができる。

【0012】図2に、本発明の図1に示した実施例と図4に示した従来例について、2次元の境界要素法とビリヤードモデルによるルテニウム錯体を色素として用いた光多重散乱の計算例に基づく、光吸収粒子層の膜厚に対する光吸収率の特性図を示す。図2において、横軸は酸化チタン用いた半導体微粒子31の光吸収粒子層3の膜厚を示し、縦軸は前記光吸収粒子層3の光の吸収率を示すもので、太陽光の入射エネルギーがすべて吸収される場合を“1”として示してある。また、本発明における光吸収粒子層3と光反射粒子層8との両者を足した厚さは10 $\mu$ mで一定としてある。また、入射する光の波長は530nm、色素はRuL<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>(L=2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)を用い、吸収係数はエタノール溶液中の適当な濃度の値を用いてある。この図2から明らかなように、色素を吸着させた酸化チタンの半導体微粒子31からなる光吸収粒子層3の光の吸収率は、従来例のセルに比較し本発明のセルは、微粒子膜が薄い場合(1 $\mu$ m程度)で約3倍に増加させることができる。また本発明の微粒子膜を従来例の約1/3に薄膜化しても、従来例と同程度の変換効率を保つことができる。

#### 【0013】

【実施例】図2は、本発明による色素増感太陽電池の他の実施例のセルの断面構造を模式的に示したもので、図1に示した実施例と相違するところは、電極を図4に示した従来例と同様に透明な電極2としたもので、硝子基板1の下面に高屈折材料薄膜7を設け、その下面に光の屈折率を調整する例えば酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の屈折率調整層9を設け、そしてその下面に透明な電極2

を設け、その次に実施例1と同様に光吸収粒子層3、光反射粒子層8、電解液4、対向電極5を順次に設けたものである。

【0014】この第2の実施例の場合も、図1に示した実施例と同様に、光吸収粒子層3に入射される太陽光は、光吸収粒子層3の下面に設けられた光反射粒子層8の高屈折材料粒子81による散乱と、硝子基板1の下面に設けられた高屈折材料薄膜7の表面による全反射との繰り返しにより、光を吸収する色素が吸着された半導体微粒子31による光吸収粒子層3内に封じ込められる。この実施例の場合も、光反射粒子層8の高屈折材料粒子81を電解液4内に分散させるようにして設けてもよい。

#### 【0015】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明により、従来の構造では半導体微粒子による光吸収粒子層を透過していた光のエネルギーの多くを、この光吸収粒子層に吸収して閉じ込めることができるため、色素増感太陽電池のセルの出力電流を増やすことが可能になる。これにより色素増感太陽電池の変換効率の向上が図られ、低コストの太陽電光発電の実用化に寄与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による色素増感太陽電池のセルの一実施例の断面構造を示す模式図である。

【図2】本発明による色素増感太陽電池と従来例の色素増感太陽電池との、光吸収粒子層の膜厚に対する光吸収率の特性図である。

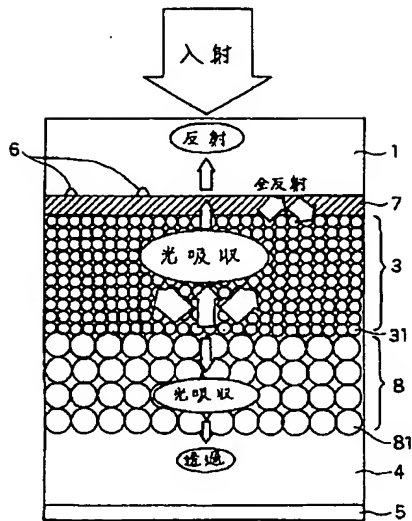
【図3】本発明による色素増感太陽電池のセルの他の実施例の断面構造を示す模式図である。

【図4】従来の色素増感太陽電池のセルの一例の断面構造を示す模式図である。

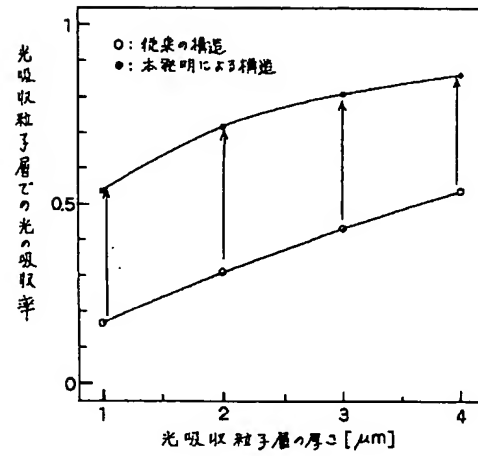
#### 【符号の説明】

- 1 硝子基板
- 2, 6 電極
- 3 光吸収粒子層
- 31 半導体微粒子
- 4 電解液
- 5 対向電極
- 7 高屈折材料薄膜
- 8 光反射粒子層
- 81 高屈折材料粒子
- 9 屈折率調整層

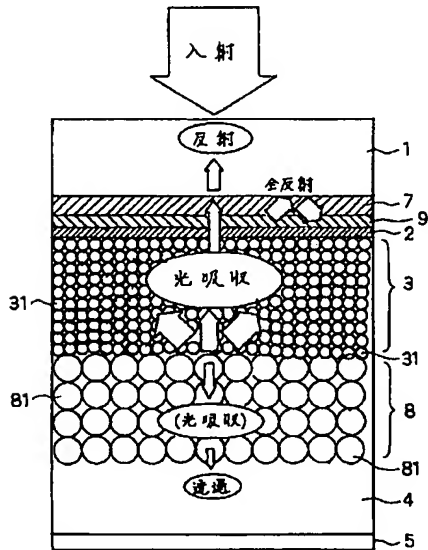
【図1】



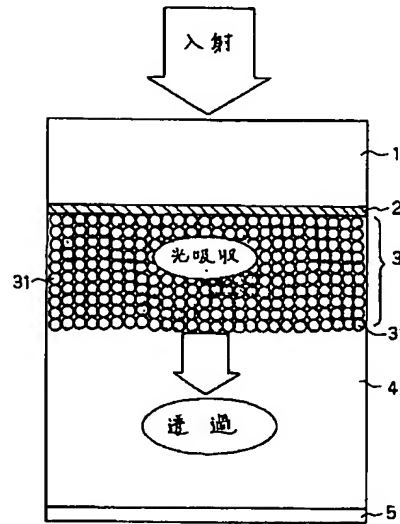
【図2】



【図3】



【図4】



[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office